

FLUORINATED DIAMINOBENZENE DERIVATIVE AND POLYIMIDE

Publication number: JP3281631

Publication date: 1991-12-12

Inventor: NAGASE YUTAKA

Applicant: SAGAMI CHEM RES

Classification:





- International: **C07C217/76; C08G73/10; C07C217/00; C08G73/00;**
(IPC1-7): C07C217/76; C08G73/10

- european: C07C217/76; C08G73/10K; C08G73/10N

Application number: JP19900080855 19900330

Priority number(s): JP19900080855 19900330

Also published as:

 E P0452725 (A2)
 US 5144078 (A1)
 E P0452725 (A3)
 E P0452725 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP3281631

PURPOSE: To obtain a fluorinated polyimide having repeating units of specified formulas, excelling in heat resistance and solvent resistance and having excellent surface properties by performing the polycondensation reaction of a specified fluorinated diaminobenzene derivative and imidizing the product.

CONSTITUTION: A fluorinated diaminobenzene derivative of formula I (wherein (n) is 1-6; and (p) is 1-12) is polycondensed with, for example, a tetracarboxylic acid dianhydride of formula II (wherein A<1> is a tetravalent carboxylic aromatic group), and the product is imidized to obtain a polyimide comprising units of formulas III and IV (wherein A<1>, (n) and (p) are as defined above; and A<2> is a bivalent organic group having an aromatic group), having a molar fraction of the repeating units of formula IV in the range of 1-100%, having a weight- average mol.wt. of 10000 or above and having fluoro groups as side chains. This polyimide is excellent in heat resistance and solvent resistance, has excellent surface properties and has high water repellency as a result of the properties of the fluoro groups.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-281631

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 G 73/10
C 07 C 217/76

識別記号

NTF

庁内整理番号

8830-4J
6742-4H

⑭ 公開 平成3年(1991)12月12日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全24頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素ジアミノベンゼン誘導体およびポリイミド

⑯ 特 願 平2-80855

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発 明 者 長 瀬 裕 神奈川県相模原市栄町3-16
⑲ 出 願 人 財団法人相模中央化学 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号
研究所

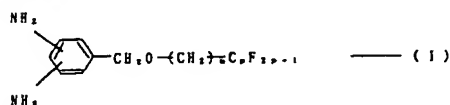
明 細 書

1. 発明の名称

含フッ素ジアミノベンゼン誘導体およびポリイミド

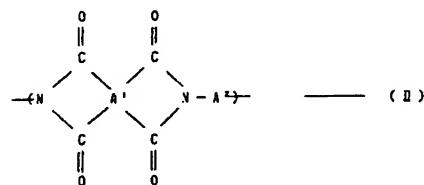
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(1)

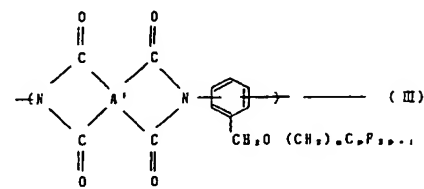


(式中、nは1～6の整数、pは1～12の整数である。)で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘導体。

(2) 繰り返し単位が一般式(II)



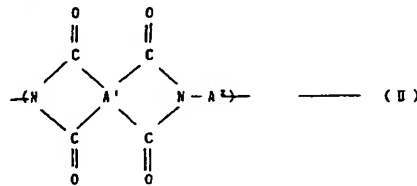
および一般式(III)



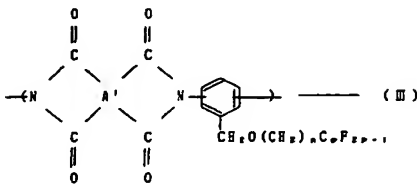
(式中、A'は4価の炭素環式芳香族基、A''は芳香族基を有する2価の有機基であり、nは1～6の整数、pは1～12の整数である。ただし、A'およびA''は繰り返し単位ごとに任意に異なってもよい。)からなり、前記一般式(III)で表わされる繰り返し単位の実量率が1～100%の

範囲にあり、重量平均分子量が1万以上である側鎖に含フッ素基を有するポリイミド。

(3) 繰り返し単位が一般式 (II)



および一般式 (III)



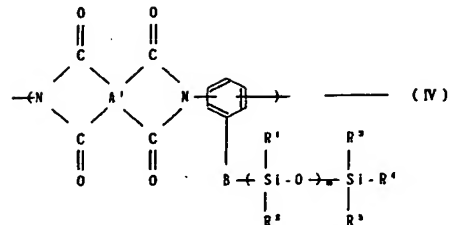
式 (IV) で表される繰り返し単位のモル分率が1～99%の範囲にあり、重量平均分子量が1万以上である側鎖に含フッ素基およびシロキサン鎖を有するポリイミド。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、パーフルオロアルキル基を有する新規の含フッ素ジアミノベンゼン誘導体、および該化合物を原料として合成される耐熱性、耐溶剤性に優れ、しかも優れた表面特性を併せ持つ新規の含フッ素ポリイミド、および側鎖に含フッ素基とシロキサン鎖を共に有するポリイミドに関するものである。特に、本発明の側鎖に含フッ素基とシロキサン鎖を共に有するポリイミドから形成される膜は、気体混合物あるいは液体混合物の分離に優れ、耐熱性、透過性、分離性に優れ、しかも薄膜化が可能な十分な膜強度を有する高性能の分離膜として有用である。

および一般式 (IV)



(式中、A'は4価の炭素型芳香族基、A''は芳香族基を有する2価の有機基、Bは2価の有機基、R'～R''は同一あるいは異なってもよくアルキル基、置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基であり、mは1以上の整数、nは1～6の整数、pは1～12の整数である。ただし、A'、A''、B、R'およびR''は繰り返し単位ごとに任意に異なってもよい。) からなり、前記一般式 (II) で表わされる繰り返し単位のモル分率が0～98%、前記一般式 (III) で表わされる繰り返し単位のモル分率が1～99%、前記一般

〔従来技術〕

従来、芳香族ポリイミドはその特徴である高い機械的強度、耐熱性、耐溶剤性のために、電子機器分野における保護材料、絶縁材料、接着剤等として、またはフィルム、構造材として広く用いられている。しかしながら、従来使われているポリイミドには、成形加工性に劣る、柔軟性に欠ける、吸湿安定性に乏しい、シリコンウエーハーやガラスなどの無機材料への接着性が充分でない等の欠点がある。そこで、これらの欠点を改善すべく、近年、様々な化学構造を有するポリイミドが合成され研究されている。中でも特に、上記欠点のうち柔軟性および無機材料への接着性を改善する目的で、ポリイミドの原料となるジアミン成分の一部を、両末端にジアミノ基を有するポリシロキサンに置換えて得られるポリイミド前駆体を用いてポリイミド/ポリシロキサンプロック共重合体とする技術が提案されている。(例えば、特開昭57-

特開平3-281631(3)

143328号、58-7473号、58-13631号、61-83228号、61-118424号等参照)とて、このようなブロック共重合体の場合、柔軟性、接着性等の点では改善が見られる反面、共重合体のシロキサン含量の増加と共に塗膜形成能が低下するという問題点があった。

一方、芳香族ポリイミドを気体分離膜材料として用いる試みもなされており、(特開昭57-15819参照)特に水素ガスに対する選択透過性に優れているため実用に供されている。しかしながら、芳香族ポリイミド膜の気体透過係数は一般にかなり低く、水素等の比較的分子サイズが小さく膜内の拡散性が高い気体には適用できるが、その他の気体、例えば酸素、二酸化炭素等の気体の分離には不向きである。また、ポリイミド膜を液体分離膜として用いた例は非常に少ない。その一例としてイミド化率を制御したポリアミック酸膜による水/エタノール混合物の分離に関する報告がある(第

36回高分子討論会予稿集、1987年、2021ページ参照)が、この場合も透過係数が比較的低いために実用的とは言えない。

ポリイミド膜の気体および液体透過性を高めるためには、上述のポリイミド/ポリシロキサン共重合体のように物質透過性の高い材料と共重合することが考えられるが、実際には成膜性等の問題からそのような共重合体を用いた気体または液体分離に関してはまだ報告がない。一方本発明者らは以前に、芳香族ポリイミドのもつ優れた機械的強度、耐熱性、耐溶剤性を活かし、かつ気体または液体の透過性、分離性が実用的なレベルにある新規の膜素材を求めて検討した結果、片末端にジアミノフェニル基を有し、繰返し単位がオルガノシロキサンからなるポリシロキサン系マクロモノマーを合成できること、およびそのマクロモノマーを用いて重縮合反応を行うことによりシロキサン含有ポリイミド前駆体を逐てシロキサン含有

ポリイミドが得られること、また得られるシロキサン含有ポリイミドから形成される膜は優れた機械的強度、耐熱性、耐溶剤性、柔軟性を有すると共に気体および液体の選択透過性が良好なことを見出している。(特開平1-204931参照)。

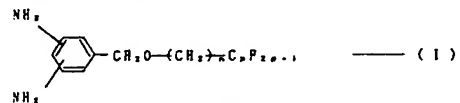
[発明が解決しようとする課題]

本発明者らは、側鎖に含フッ素基を導入して一般に用いられているポリイミドや上記のシロキサン含有ポリイミドから得られる膜の表面の撥水性を高めることにより、ポリイミド本来の吸湿安定性に乏しい性質やシロキサン含有ポリイミド膜の表面特性や分離特性をさらに改善すべく鋭意検討した。その結果、パーフルオロアルキル基を有する新規の含フッ素ジアミノベンゼン誘導体を合成できること、および該化合物を用いて重縮合反応を行ないイミド化を経ることによって新規の含フッ素ポリイミド、および側鎖に含フッ素基とシロキサン基を共に有するポリイミドが得られること、

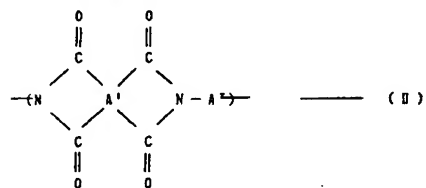
また得られるポリイミド類は含フッ素基の性質を反映して高い撥水性を有することを見出し発明に到達した。

[発明を解決するための手段]

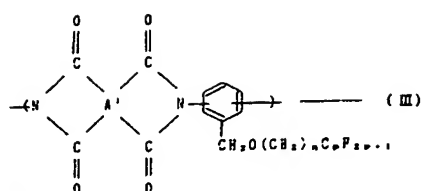
本発明は、下記一般式(I)



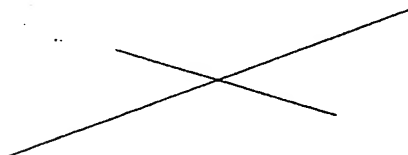
(式中、nは1~6の整数、pは1~12の整数である。)で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘導体、および該化合物を原料として合成される繰返し単位が一般式(II)



および一般式(III)

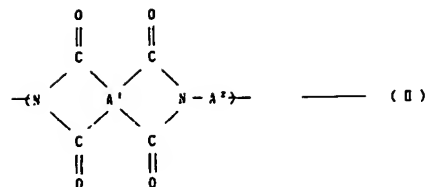


(式中、A'は4価の炭素型芳香族基、A''は芳香族基を有する2価の有機基であり、nは1～6の整数、pは1～12の整数である。ただし、A'およびA''は繰り返し単位ごとに任意に異なってもよい。) からなり、前記一般式(III)で表わされる繰り返し単位のもル分率が1～100%の範囲にあり、重量平均分子量が1万以上である例に含フッ素基を有するポリイミド、および繰り返し単位が一般式(II)

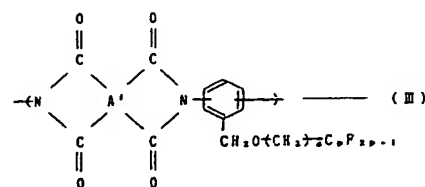


(式中、A'は4価の炭素型芳香族基、A''は芳香族基を有する2価の有機基、Bは2価の有機基、R¹～R⁵は同一あるいは異なってもよくアルキル基、置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基であり、mは1以上の整数、nは1～6の整数、pは1～12の整数である。ただし、A'、A''、B、R¹およびR²は繰り返し単位ごとに任意に異なってもよい。) からなり、前記一般式(II)で表わされる繰り返し単位のもル分率が0～98%、前記一般式(III)で表わされる繰り返し単位のもル分率が1～99%、前記一般式(IV)で表わされる繰り返し単位のもル分率が1～99%の範囲にあり、重量平均分子量が1万以上である例に含フッ素基およびシロキサン基を有するポリイミドに関するものである。

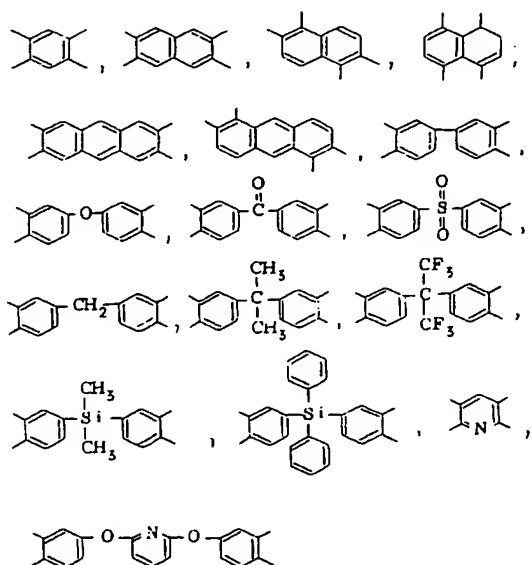
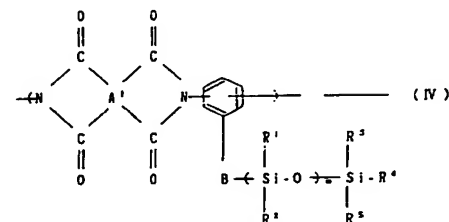
前記一般式(II)、(III)および(IV)中A'で表わされる4価の炭素型芳香族基としては、以下に示す構造を例示することができる。



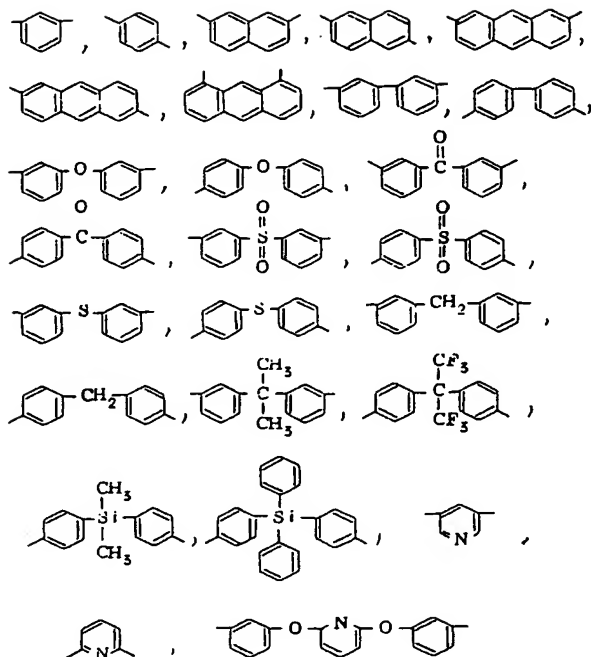
および一般式(III)



および一般式(IV)

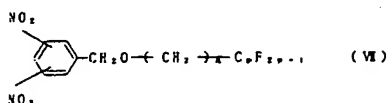


前記一般式(II)中A'で表わされる芳香族基を有する2価の有機基としては、以下に示す構造を例示することができる。



また、前記一般式 (IV) 中 B で表わされる 2 価

(V)



(式中、n は 1 ~ 6 の整数、p は 1 ~ 12 の整数である。) で表されるジニトロベンゼン誘導体をまず合成し、さらに一般式 (VI) で表わされる化合物中のジニトロ基を通常の方法で還元してジアミノ基に変換することにより目的とする前記一般式 (I) で表わされるジアミノベンゼン誘導体を合成することができる。

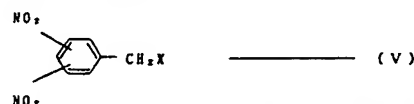
前記一般式 (V) で表わされるジニトロベンジルハライドとしては、3,5-ジニトロベンジルクロリド、3,5-ジニトロベンジルブロミド、3,5-ジニトロベンジルヨージド、2,4-ジニトロベンジルクロリド、2,4-ジニトロベンジルブロミド、2,4-ジニトロベンジルヨージド、2,5-ジニトロベンジルクロリド、2,5-ジニトロベンジルブロミド、2,3-

特開平3-281631 (5)

の有機基としては、置換もしくは無置換のメチレン基または炭素数 2 以上のポリメチレン基、シリレンポリメチレン基、フェニレンポリメチレン基、オキシポリメチレン基、フェニレンオキシポリメチレン基等を例示することができる。

本発明の前記一般式 (I) で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘導体は、例えば、以下に述べる製造方法により合成することができる。

すなわち、一般式 (V)



(式中、X はハロゲン原子を表す。) で表わされるジニトロベンジルハライドと、一般式 (VI)



(式中、n は 1 ~ 6 の整数、p は 1 ~ 12 の整数である。) で表わされる含フッ素アルコールとを、溶媒中塩基存在下反応させることにより、一般式

ジニトロベンジルクロリド、2,3-ジニトロベンジルブロミド等を例示することができる。また、前記一般式 (VI) で表わされる含フッ素アルコールとしては、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、3,3,3-トリフルオロ-1-プロパノール、1H,1H,2H,2H-ノナフルオロ-1-ブタノール、3,3,3-トリフルオロ-1-ブタノール、1H,1H-ノナフルオロ-1-ペンタノール、1H,1H,2H,2H-ヘプタフルオロ-1-ペンタノール、3,3,3-トリフルオロ-1-ペンタノール、1H,1H-ウンデカフルオロ-1-ヘキサノール、1H,1H,2H,2H-ノナフルオロ-1-ヘキサノール、3,3,3-トリフルオロ-1-ヘキサノール、3,3,3-トリフルオロ-1-ヘプタノール、1H,1H-ペンタデカフルオロ-1-オクタノール、1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロ-1-オクタノール、1H,1H-ノナデカフルオロ-1-デカノール、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロ-1-デカノール、1H,1H-トリコサフルオ

特開平3-281631 (6)

ロ-1-ドデカノール、1H,1E,2E,2E-ヘンイコサフルオロ-1-ドデカノール、1H,1E-ペンタイコサフルオロ-1-トリデカノール、1H,1E,2E,2E-ペンタイコサフルオロ-1-テトラデカノール等を例示できる。

前記一般式(V)で表わされるジニトロベンジルハライドと、一般式(VI)で表わされる含フッ素アルコールとの反応に於いて用いる塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム等の無機塩基が好適に用いられる。この反応に於いて、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨージド等の相間移動触媒を共存させることにより本反応をより円滑に進行させることもできる。また、本反応は室温付近の温度で好適に進行し、用いる溶媒としてはテトラヒドロフラン、ヘキサン、シクロヘキ

サン、ベンゼン、トルエン等の有機溶媒が好適に用いられる。

前記一般式(VI)で表わされるジニトロ化合物から本発明の前記一般式(I)で表わされるジアミノ化合物へ導く還元反応は、ジボラン、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウムナトリウム、水素化ジアルコキシアルミニウムナトリウム、水素化ジエチルアルミニウムナトリウム等通常用いられる還元剤と反応させることにより容易に進行し、また塩化亜鉛存在下、トリクロロシラン、トリプロピルシラン、トリエチルシラン等のヒドロシラン化合物と反応させても目的物を得ることができる。また、その他にも水素ガス雰囲気下ニッケル、白金、パラジウム、ロジウムなどの金属を触媒とした接触還元を行なうことにより、一般式(VI)で表される中間体から目的とする一般式(I)で表される化合物を合成すること

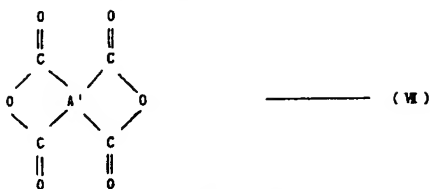
も可能である。いずれの反応も溶媒中で行なうことが望ましく、溶媒としては反応に関与しないものであればいずれでもよく、アルコール、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン等を例示することができる。反応温度は-100℃～50℃、好ましくは-80℃～30℃の範囲で行なうことができる。

以上述べたような製造方法により得られる前記一般式(I)で表される本発明の含フッ素ジアミノベンゼン誘導体は、例えば芳香族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸ジクロリドまたは芳香族テトラカルボン酸二無水物等のジアミノフェニル基と反応性を有する二官能性化合物との重縮合反応を行うことにより、含フッ素基を側鎖に有し主鎖骨格が芳香族ポリアミド、ポリアミック酸またはポリイミドからなる新規の共重合体の合成に用いることができる。この重縮合反応において、第三成分として他のジアミン化合物の共存下に反応させ

て二種あるいはそれ以上のジアミン成分を有する共重合体を得ることもできる。このようなグラフト共重合体は、主鎖が耐熱性を有する高分子からなり、また含フッ素基の特徴である撥水性を兼ね備えているため、優れた表面特性を有する耐熱性高分子材料となる可能性がある。なお、このような高分子化合物を製造するための原料として用いる場合には、得られる高分子化合物の撥水性を効果的に高めるため、本発明の前記一般式(I)で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘導体における含フッ素基の炭素数 p は1～12の範囲、より好ましくは4～12の範囲にある必要がある。

本発明の繰り返し単位が前記一般式(II)および(III)で表わされる側鎖に含フッ素基を有するポリイミド(以下、含フッ素ポリイミドとも言う。)は、前記一般式(I)で表わされるジアミノベンゼン誘導体を原料として以下に述べる縮合反応およびイミド化反応を経て製造することができる。

すなわち、まず一般式 (Ⅵ)



(式中、A'は4価の炭素環式芳香族基である。)

で表わされるテトラカルボン酸二無水物と一般式

(Ⅰ) で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘

導体とを等モル量仕込むか、または前記一般式

(Ⅵ) で表わされるテトラカルボン酸二無水物と

ジアミン成分として前記一般式 (Ⅰ) で表わされ

る含フッ素ジアミノベンゼン誘導体と一般式 (Ⅸ)



(式中、A''は芳香族基を有する2価の有機基で

ある。) で表わされる芳香族ジアミン化合物との

混合物とをほぼ等モル量仕込み、有機塩性溶媒中

で通常の方法により重合反応を行なうことによ

4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、2,2-ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン二無水物、ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) ジフェニルシラン二無水物、2,3,5,6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、2,6-ビス (3,4-ジカルボキシフェノキシ) ピリジン二無水物等があり、またそれらの二種以上の混合物を使用することもできる。

また、前記一般式 (Ⅸ) で表わされる芳香族ジアミン化合物の具体例を挙げると、例えば、*m*-ジアミノベンゼン、*p*-ジアミノベンゼン、2,7-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノアントラセン、2,6-ジアミノアントラセン、1,8-ジアミノアントラセン、3,3'-ジアミノ

特開平3-281631 (7)

りポリアミド酸が得られる。さらに、この中間体となるポリアミド酸を100~400℃に加熱脱水するか、または通常用いられるトリエチルアミン/無水酢酸などのイミド化剤を用いて化学的イミド化を行なうことにより、繰り返し単位が前記一般式 (Ⅱ) および (Ⅲ) で表わされる含フッ素ポリイミドを製造することができる。

前記一般式 (Ⅵ) で表わされるテトラカルボン酸二無水物の具体例を挙げると、例えば、ピロリット酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス (3,

ビフェニル、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス (3-アミノフェニル) プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、ビス (4-アミノフェニル) ジメチルシラン、ビス (4-アミノフェニル) ジフェニルシラン、3,5-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、2,6-ビス (3-アミノフェノキシ) ピリジン等があり、またそれらの二種以上の混合物を使用することもできる。

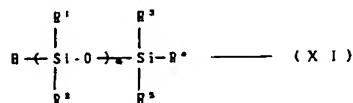
本発明の繰り返し単位が前記一般式 (Ⅱ) および (Ⅲ) で表わされる含フッ素ポリイミドは、前

特開平3-281631(8)

記一般式(Ⅲ)で表わされる繰り返し単位を有することを特徴とするものであり、単独重合体であってもまた前記一般式(Ⅱ)で表わされる繰り返し単位との共重合体であってもよい。すなわち、前記一般式(Ⅲ)で表わされる繰り返し単位のもル分率が1~100%の範囲にあることが必要である。ただし、本発明の含フッ素ポリイミドの特徴である耐水性を生かすためには、前記一般式(Ⅲ)で表わされる繰り返し単位のもル分率が30~100%の範囲にあることがより好ましい。また、本発明の含フッ素ポリイミドの薄膜形成能や得られる膜の強度が充分であるためには、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー等により求められる重合平均分子量が1万以上であることが必要である。

一方、本発明の繰り返し単位が前記一般式(Ⅱ)、(Ⅲ)および(Ⅳ)で表わされる含フッ素基およびシロキサン類を有するポリイミドは、前記一般

前記一般式(X)で表わされる片末端にジアミノフェニル基を有するポリオルガノシロキサンは、例えば、一般式(XⅠ)

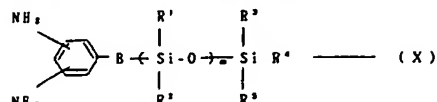


(式中、R¹~R²は同一あるいは異なってもよくアルキル基、置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基であり、mは1以上の整数である。但し、R¹およびR²は繰り返し単位ごとに任意に異なってもよい。)で表わされる片末端ヒドロポリオルガノシロキサンと、一般式(XⅡ)



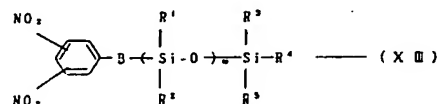
(式中、Yは炭素-炭素二重結合を有する基である。)で表わされるジニトロ化合物との触媒存在下におけるヒドロシリル化反応を行うことにより

式(Ⅰ)で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘導体と前記一般式(Ⅳ)で表わされるテトラカルボン酸二無水物、前記一般式(Ⅴ)で表わされる芳香族ジアミン化合物、および一般式(X)



(式中、Bは2価の有機基、R¹~R²は同一あるいは異なってもよくアルキル基、置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基であり、mは1以上の整数である。ただし、R¹およびR²は繰り返し単位ごとに任意に異なってもよい。)で表わされる片末端にジアミノフェニル基を有するポリオルガノシロキサンを原料として上記と同様な縮合反応およびイミド化反応を経て製造することができる。なお、場合によっては、上記の反応に於いて前記一般式(Ⅴ)で表わされる芳香族ジアミン化合物は添加しなくともよい。

得られる、一般式(XⅢ)



(式中、Bは2価の有機基、R¹~R²は同一あるいは異なってもよくアルキル基、置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基であり、R¹およびR²は繰り返し単位ごとに任意に異なってもよい。)で表わされる片末端にジニトロフェニル基を有するポリオルガノシロキサンを合成中間体として、この化合物のジニトロ基を通常の方法により還元してジアミノ基に変換することにより合成することができる。

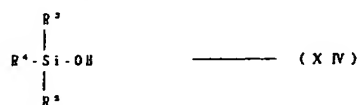
前記一般式(XⅠ)で表わされる片末端ヒドロポリオルガノシロキサンは、重合度mが1のものについてはその一部が市販されている。(例えば、信越化学工業株式会社製ペンタメチルジシロキサン)mが2以上のものについては、例えば、下記

の反応式で示すごとく、三置換シラノールに等モル量のアルキルリチウム化合物 (RLi) を加えることにより得られるシラノレートアニオンを開始剤として、シクロシロキサン化合物をリビング開環重合させた後に、Si-H結合を1個有するジオルガノハロゲノシラン化合物を用いて反応を停止させて合成することができる。なお、この場合三置換シラノールとシクロシロキサン化合物の仕込み比を変えることにより、前記一般式 (X)、(XI) 及び (XIII) で表されるポリオルガノシロキサンの平均重合度をコントロールすることができる (参考例2~4参照)。

(XI) および (XIII) の中の m に等しい)。

ここで用いるアルキルリチウム化合物 (上記式中の RLi) としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、i-ブチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、フェニルリチウム等を例示することができる。

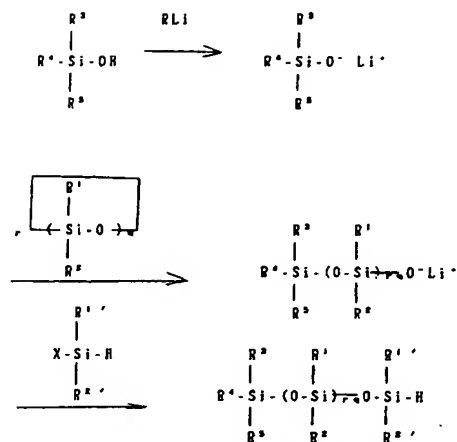
前記の片末端ヒドロポリオルガノシロキサンを合成する際に用いる下記一般式 (XIV)



(式中、 $R^2 \sim R^3$ は同一又は異なり、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基である。)

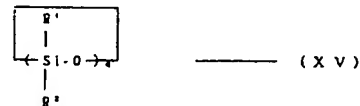
で表わされる三置換シラノールとしては、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、ジメチルオクチルシラノール、ジメチルオクタデシルシ

特開平3-281631 (9)



(式中、 $R^1 \sim R^3$ 、 R^1 、 R^2 は同一又は異なり、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基であり、R はアルキル基又はフェニル基、X はハロゲン原子である。ただし、 R^1 および R^2 は繰り返し単位ごとに任意に異なってもよい。また、q は 3~6 の整数、r は 1 以上の整数であり、 $r+1$ は前記一般式 (IV)、

ラノール、3-クロロプロピルメチルシラノール、3,3,3-トリフルオロプロピルジメチルシラノール、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルジメチルシラノール、ジフェニルメチルシラノール、トリフェニルシラノール、ペンタフルオロフェニルジメチルシラノール等を例示することができる。これらのシラノール化合物の1部は市販されており、また対応するクロロシラン化合物より容易に合成することもできる。また、下記一般式 (XV)



(式中、 R^1 および R^2 は同一又は異なり、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基であり、q は 3~6 の整数である) で表されるシクロシロキサン化合物としては、

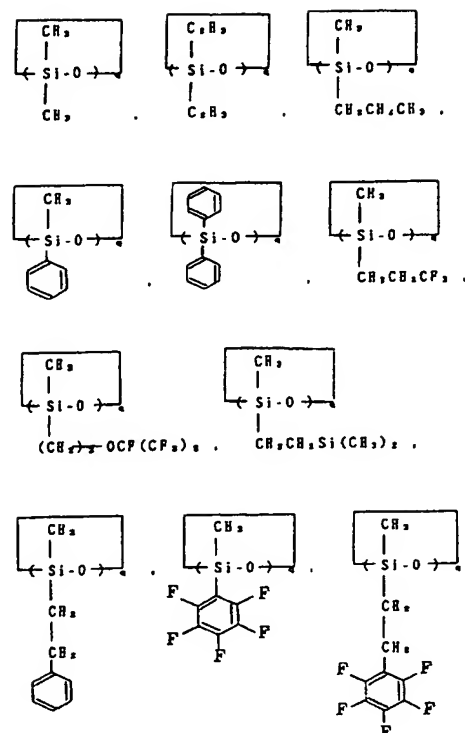
特開平3-281631 (10)

等を例示することができる。また、これらのシクロシロキサン化合物の2種類以上の混合物を用いてもよい。停止剤として用いる下記一般式 (XVI)



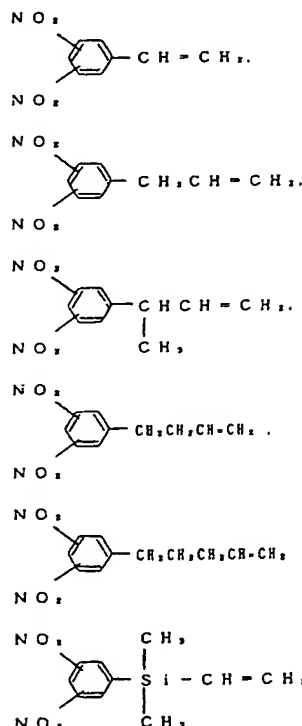
(式中、 R' および R'' は同一又は異なり、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基であり、 X はハロゲン原子である。) で表されるジオルガノハロゲノシラン化合物としては、ジメチルクロロシラン、ジエチルクロロシラン、メチルオクチルクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルクロロシラン、フェニルメチルクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、ペンタフルオロフェニルメチルクロロシラン等を例示することができる。

上記の方法により前記一般式 (XI) で表される片末端ヒドロポリオルガノシロキサンを合成す

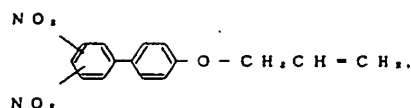
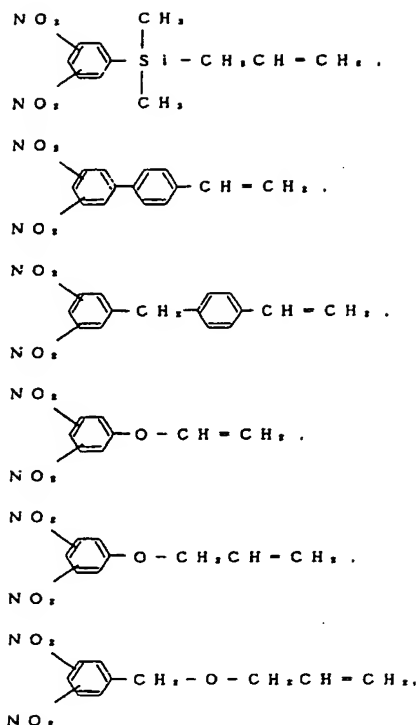


るにあたっては溶媒中に行うことが好ましく、用いる溶媒の例としてはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン等の有機溶媒が挙げられる。また、この反応は通常室温付近の温度で、アルゴンや窒素等の不活性雰囲気で行うのが望ましい。

前記一般式 (XI) で表わされる片末端ヒドロポリオルガノシロキサンから前記一般式 (XIII) で表わされる片末端にジニトロフェニル基を有するポリオルガノシロキサンを合成する際に用いる、前記一般式 (XII) で表わされるジニトロ化合物は炭素-炭素二重結合を有することが必須である。一例として以下の式で表される化合物が挙げられる。ただし、式中、ニトロ基は結合しているベンゼン環の2~6位の炭素のうちいずれか2個の炭素に結合しているものとする。



特開平3-281631 (11)



これらの化合物は一般には市販されていないが、例えば後に参考例1として示す方法等により容易に合成することができる。

前記一般式(XI)で表される片末端ヒドロポリオルガノシロキサンと、前記一般式(XII)で表されるジニトロ化合物との触媒存在下におけるヒドロシリル化反応を行う際に用いる触媒としては、白金、塩化白金酸およびジシクロペンタジエニルプラチナムジクロリドなどの白金系触媒を用いるのが最も一般的であるが、その他にもパラジウムやロジウムを含む金属錯体を使用可能である。例えば、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}$ 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 、 $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ 、 $(\text{Ph}_3\text{PH})_3\text{RhCl}$ 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{PhCl}$ 、 $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2(\text{CO})\text{PhCl}$ などを触

媒として用いることができる。用いる触媒の量は、通常炭素-炭素二重結合を有する基に対して1/100~1/1000当量程度で充分である。この反応は溶液中で行うのが好ましく、溶媒としては、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、アセトン、トリクロロエチレン、四塩化炭素、テトラヒドロフラン(THF)などを用いることができる。反応温度は通常40℃~100℃の温度範囲で行い、またアルゴンや窒素等の不活性気体雰囲気で行うのが好ましい。

前記一般式(XIII)で表わされるポリオルガノシロキサンから前記一般式(X)で表わされるポリオルガノシロキサンを合成するための還元反応は、前述の前記一般式(VI)で表わされるジニトロ化合物から本発明の前記一般式(I)で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘導体へ導く還元反応と同様な方法により行なうことができる。

以上述べた製造工程で得られる本発明の繰り返し

し単位が前記一般式(II)、(III)および(IV)で表わされる含フッ素基およびシロキサン鎖を有するポリイミドは、前記一般式(III)および(IV)で表わされる繰り返し単位を有することを特徴とするものであり、繰り返し単位が前記一般式(III)および(IV)のみからなる二元共重合体であっても、また前記一般式(II)、(III)および(IV)で表わされる繰り返し単位との三元共重合体であってもよい。すなわち、前記一般式(II)で表わされる繰り返し単位のモル分率が0~98%、前記一般式(III)で表わされる繰り返し単位のモル分率が1~99%、前記一般式(IV)で表わされる繰り返し単位のモル分率が1~99%の範囲にあることが必要である。ただし、本発明の含フッ素基およびシロキサン鎖を有するポリイミドから得られる膜の特徴である撥水性および高透過性を生かすためには、前記一般式(III)で表わされる繰り返し単位のモル分率が5~60%の範囲に、前記一般

特開平3-281631 (12)

式(IV)で表わされる繰り返し単位のもル分率が20~80%の範囲にあることがより好ましい。なお、その場合前記一般式(IV)中のポリオルガノシロキサン鎖の平均重合度は3~50の範囲にあることが望ましい。また、本発明の含フッ素基およびシロキサン鎖を有するポリイミドの薄膜形成能や得られる膜の強度が充分であるためには、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー等により求められる重合平均分子量が1万以上であることが必要である。

〔発明の効果〕

本発明の含フッ素ジアミノベンゼン誘導体は縮合反応性を有するジアミノフェニル基を有しているため、その反応性を利用して他の縮合系モノマーと重縮合反応を行わしめることにより、主鎖が芳香族ポリアミド、ポリアミック酸またはポリイミドからなり側鎖に含フッ素基を有する高撥水性の高分子化合物等の合成を容易に達成することが

できる。また、本発明の含フッ素基を有するポリイミド、および含フッ素基およびポリシロキサン鎖を有するポリイミドは、芳香族ポリイミドの特徴である高い機械的強度、耐熱性、耐溶剤性等とともに、含フッ素基の特徴である高い撥水性とを合わせ持った新規のポリイミドであり、従来のポリイミドが使用されている分野やそれ以外の幅広い用途に応用することが可能である。すなわち、電子機器分野における保護材料、絶縁材料、接着剤、フィルム、レジスト材料、構造材として、または気体および液体分離膜材料として広く使用することができる。特に、本発明の含フッ素基およびポリシロキサン鎖を有するポリイミドは、高い膜強度、耐熱性、耐溶剤性および撥水性を有すると共に、高い透過性、分離性を有する新規の気体または液体分離膜材料として有用である。したがって、本発明の含フッ素基およびポリシロキサン鎖を有するポリイミドから形成される膜を用いて、

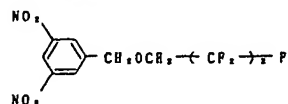
空気からの酸素富化、水素や二酸化炭素の分離等種々の気体混合物の分離、濃縮や、含水有機液体混合物からの有機液体の分離、濃縮を極めて効率良く行なうことができる。

〔参考例、実施例、試験例および使用例〕

以下に、参考例、実施例、試験例および使用例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明がこれらに限定されるものではないことはもちろんである。

実施例1 含フッ素ジニトロベンゼン誘導体の合成1

3,5-ジニトロベンジルクロリド5.0g (23mmol)、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール5.3g (35mmol) および硫酸水素テトラブチルアンモニウム1.1g (3.1mmol) をテトラヒドロフラン50mlに溶解し、水酸化ナトリウム2.4g (60mmol) を水4mlに溶解した溶液を加え、室温にて一晚攪拌した。反応液をジエチルエーテルにて抽出し有機相を分取した後、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を減圧除去して粗生成物を得、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー(クロロホルム：ヘキサン=1：1にて展開)にて精製した。その結果、構造式が



で表わされる含フッ素ジニトロベンゼン誘導体6.2g

特開平3-281631 (13)

(収率 81%) を黄色油状物として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示すIRスペクトル、¹H-NMRスペクトルおよび元素分析から確認した。

IRスペクトル (cm⁻¹) : 3110(s), 2950(s), 2890(s), 1640(m), 1600(m), 1545(s, ニトロ基による特性吸収), 1470(m), 1344(s, ニトロ基による特性吸収), 1190(s, C-F結合による特性吸収), 1140(s, エーテル結合による特性吸収), 1100(s), 1025(s), 910(m), 810(m), 715(s)。

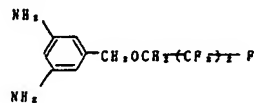
¹H-NMRスペクトル, δ (CDCl₃, ppm): 4.30(t, 2H, -OCH₂CF₃-), 4.95(s, 2H, PhCH₂O-), 8.56(d, 2H, ベンゼン環のピーク), 8.96(t, 1H, ベンゼン環のピーク)。

元素分析値(X): C: 36.56, H: 2.04, N: 8.56

(計算値: C: 36.38, H: 2.14, N: 8.48)。

次に、5%パラジウムカーボン粉末(日本エン

ゲルハルト社製) 1.0g (0.47 mmol) をエタノール20mlに懸濁し、15分間水素を通じて触媒を活性化した。その後、上記の反応で得られた含フッ素ジニトロベンゼン誘導体5.0g (15 mmol) をエタノール20ml溶液に溶解した溶液を加え、約2時間水素を通じながら還元反応を行なった。触媒を濾去した後、溶媒を減圧濃縮して粗生成物を得、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:ヘキサン=1:1にて展開)にて精製した。その結果、構造式が



で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘導体3.6g (収率 88%) を淡黄色油状物として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示すIRスペクトル、¹H-NMRスペクトルおよび元素分析から確認した。

IRスペクトル (cm⁻¹) : 3370(s, アミノ基による特性吸収), 3210(m), 2940(m), 2880(m), 1600(s), 1478(m), 1370(s, ジアミノフェニル基による特性吸収), 1190(s, C-F結合による特性吸収), 1150(s), 1120(s, エーテル結合による特性吸収), 1000(s), 1025(s), 980(w), 961(w), 935(w), 830(m)。

¹H-NMRスペクトル, δ (CDCl₃, ppm): 3.50(bs, 4H, Ph-NH₂), 4.07(t, 2H, -OCH₂CF₃-), 4.75(s, 2H, PhCH₂O-), 6.05(t, 1H, ベンゼン環のプロトンピーク), 6.15(d, 2H, ベンゼン環のプロトンピーク)。

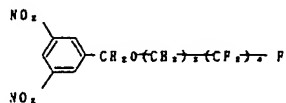
元素分析値(X): C: 44.93, H: 4.21, N: 10.24

(計算値: C: 44.45, H: 4.10, N: 10.37)。

実施例2 含フッ素ジニトロベンゼン誘導体の合成2

実施例1で述べた反応に於いて、2,2,3,3,3-ペ

ンタフルオロ-1-プロパノール5.3g (35 mmol) の代わりに1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロ-1-ヘキサノール9.1g (35 mmol)を用いた以外は実施例1とまったく同様な反応および精製を行ない、構造式が



で表わされる含フッ素ジニトロベンゼン誘導体7.3g (収率 75%) を黄色油状物として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示すIRスペクトル、¹H-NMRスペクトルおよび元素分析から確認した。

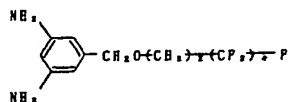
IRスペクトル (cm⁻¹) : 3110(s), 2950(s), 2890(s), 1640(m), 1600(m), 1540(s, ニトロ基による特性吸収), 1470(m), 1344(s, ニトロ基による特性吸収), 1220(s, C-F結合による特性吸収), 1130(s, エーテル結合による

特開平3-281631 (14)

特性吸収), 1000(m), 875(m), 805(m), 720(s).
¹H-NMRスペクトル, δ (CDCl₃, ppm): 2.60(m, 2H, -OCH₂CH₂CF₃-), 3.93 (t, 2H, -OCH₂CH₂CF₃-), 4.75(s, 2H, PhCH₂O-), 8.55(d, 2H, ベンゼン環のプロトンピーク), 8.96(t, 1H, ベンゼン環のプロトンピーク).

元素分析値(X): C: 35.28, H: 1.97, N: 6.34
 (計算値: C: 35.15, H: 2.04, N: 6.31).

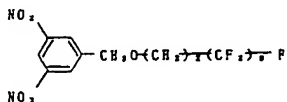
次に、上記の反応で得られた含フッ素ジニトロベンゼン誘導体5.0g (11 mmol) を用いて実施例1とまったく同様な還元反応および精製を行ない、構造式が



で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘導体3.3g (収率 78%) を淡黄色油状物として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示すIR

実施例3 含フッ素ジニトロベンゼン誘導体の合成3

実施例1で述べた反応に於いて、2,2,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール5.3g (35mmol) の代わりに1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロ-1-~~テ~~チノール15g (35mmol) を用いた以外は実施例1とまったく同様な反応および精製を行ない、構造式が



で表わされる含フッ素ジニトロベンゼン誘導体13.3g (収率 90%) を黄色油状物として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示すIRスペクトル、¹H-NMRスペクトルおよび元素分析から確認した。

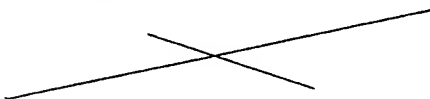
IRスペクトル (cm⁻¹): 3110(s), 2950(s), 2890(s), 1640(m), 1600(m), 1540(s), ~~1470(m), 1340~~
 ニトロ基による特性吸収), 1470(m), 1340

スペクトル、¹H-NMRスペクトルおよび元素分析から確認した。

IRスペクトル (cm⁻¹): 3370(s, アミノ基による特性吸収), 3210(m), 2940(m), 2880(m), 1600(s), 1478(m), 1370(ジアミノフェニル基による特性吸収), 1220(s, C-F結合による特性吸収), 1150(s), 1125(s, エーテル結合による特性吸収), 1000(s), 1025(s), 980(w), 961(w), 935(w), 830(m).

¹H-NMRスペクトル, δ (CDCl₃, ppm): 2.48(m, 2H, -OCH₂CH₂CF₃-), 3.57 (bs, 4H, Ph-NH₂), 3.79 (t, 2H, -OCH₂CH₂CF₃-), 4.11(s, 2H, PhCH₂O-), 6.01(t, 1H, ベンゼン環のピーク), 6.13 (d, 2H, ベンゼン環のピーク).

元素分析値(X): C: 40.85, H: 3.37, N: 7.35
 (計算値: C: 40.54, H: 3.41, N: 7.29).

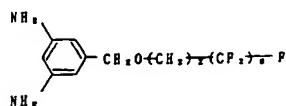


(s, ニトロ基による特性吸収), 1220(s, C-F結合による特性吸収), 1140(s, エーテル結合による特性吸収), 1000(m), 875(m), 805(m), 720(s).

¹H-NMRスペクトル, δ (CDCl₃, ppm): 2.60(m, 2H, -OCH₂CH₂CF₃-), 3.95(t, 2H, -OCH₂CH₂CF₃-), 4.74(s, 2H, PhCH₂O-), 8.53(d, 2H, ベンゼン環のピーク), 8.97(t, 1H, ベンゼン環のピーク).

元素分析値(X): C: 31.77, H: 1.44, N: 4.40
 (計算値: C: 31.69, H: 1.41, N: 4.35).

次に、上記の反応で得られた含フッ素ジニトロベンゼン誘導体5.0g (7.8 mmol) を用いて実施例1とまったく同様な還元反応および精製を行ない、構造式が

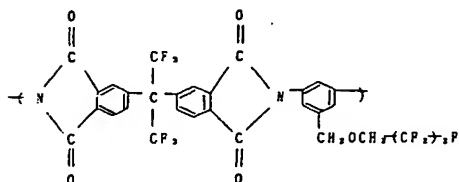


で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘導体3.1g
(収率 61%)を淡黄色油状物として得た。なお、
生成物が上記の構造であることは以下に示すIR
スペクトル、¹H-NMRスペクトルおよび元素分析か
ら確認した。

IRスペクトル (cm⁻¹) : 3350(s, アミノ基に
よる特性吸収), 3210(w), 2940(w), 2280(w),
1600(s), 1478(w), 1380(s, ジアミノフェニ
ル基による特性吸収), 1220(s, C-F結合によ
る特性吸収), 1150(s), 1130(s, エーテル結合
による特性吸収), 1000(s), 1025(s), 980(w),
955(w), 935(w), 830(w)。

¹H-NMRスペクトル, δ (CDCl₃, ppm): 2.47(m, 2H,
-OCH₂CH₂CF₃-), 3.59(bs, 4H, Ph-NH₂), 3.73
(t, 2H, -OCH₂CH₂CF₃-), 4.35(s, 2H, PhCH₂O-),
6.01(t, 1H, ベンゼン環のピーク), 6.12(d, 2H,
ベンゼン環のピーク)。

元素分析値(%) : C:35.01, H:2.38, N: 4.66



からなる含フッ素ポリイミド1.35gが得られた。
また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー
により、得られたポリマーの分子量を測定したと
ころ、ポリスチレン換算値で数平均分子量および
重量平均分子量はそれぞれ1.35×10⁴および2.28×10⁴
であった。なお、生成物が上記の構造であること
は以下に示すIRスペクトル、¹H-NMRスペクトル
から確認した。

IRスペクトル (cm⁻¹) : 2900(w), 1790(w),
1730(s, イミド基による特性吸収), 1605
(s), 1470(w), 1435(w), 1395(w), 1355(s, イ
ミド基による特性吸収), 1300(w), 1240(s),
1210(s, C-F結合による特性吸収), 1137(s),

特開平3-281631 (15)

(計算値: C:34.95, H:2.24, N: 4.80)。

実施例4 含フッ素ポリイミドの合成1

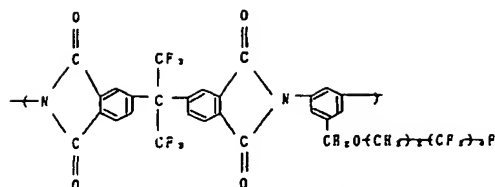
実施例1で得られた含フッ素ジアミノベンゼン
誘導体0.7241g (2.680mmol) および、あらかじめ
昇華精製した1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2
-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二
無水物1.1911g (2.680mmol)をそれぞれ秤量し、
無水N,N-ジメチルアセトアミド15mlに溶解してアル
ゴンガス雰囲気下60℃で1時間攪拌し重合反応
を行なった。次に、反応溶液を室温まで冷却し
た後トリエチルアミン3.32ml (23.8mmol) および
無水酢酸2.25ml (23.8mmol)を加え、さらに100
℃に加熱して、30分間イミド化反応を行なった。
この反応溶液をメタノール800mlに注ぎポリマー
を沈澱せしめた後、得られたポリマーを濾別し乾
燥させたところ、繰り返し単位が

1100(s, エーテル結合による特性吸収),
990(w), 880(w), 850(w), 720(s), 630(w)。

¹H-NMRスペクトル, δ (CDCl₃, ppm): 4.00(t, 2H,
-OCH₂CF₃-), 4.30(s, 2H, PhCH₂O-), 7.52(d,
2H, ベンゼン環のピーク), 7.65(t, 1H, ベン
ゼン環のピーク), 7.95(m, 6H, ベンゼン環の
ピーク)。

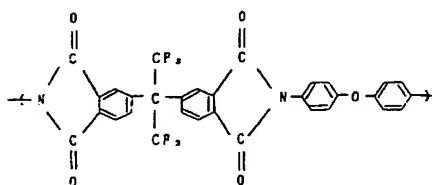
実施例5 含フッ素ポリイミドの合成2

実施例2で得られた含フッ素ジアミノベンゼン
誘導体0.6028g (1.569mmol) および、あらかじめ
昇華精製した1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2
-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二
無水物0.6969g (1.569mmol)をそれぞれ秤量し、
実施例4と同様な重合反応、イミド化反応およ
び再沈澱を行なったところ、繰り返し単位が

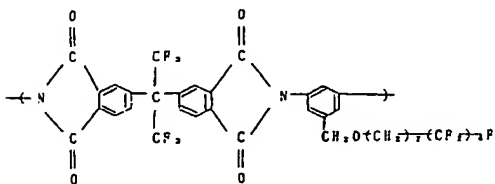


からなる含フッ素ポリイミド0.95gが得られた。
また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、得られたポリマーの分子量を測定したところ、ポリスチレン換算値で数平均分子量および重量平均分子量はそれぞれ 1.15×10^4 および 2.20×10^4 であった。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示すIRスペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから確認した。

IRスペクトル (cm^{-1}) : 2900(w), 1790(m),
1730(s, イミド基による特性吸収), 1605(s), 1470(m), 1435(w), 1395(m), 1355(s, イミド基による特性吸収), 1300(m), 1240(s), 1210(s, C-F結合による特性吸収), 1137(s),



および



からなる含フッ素ポリイミド1.25gが得られた。
また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、得られたポリマーの分子量を測定したところ、ポリスチレン換算値で数平均分子量および重量平均分子量はそれぞれ 3.45×10^4 および 5.21×10^4 であった。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示すIRスペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペク

特開平3-281631 (16)

1100(m, エーテル結合による特性吸収)。

990(w), 880(w), 850(w), 720(s), 630(w)。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル, δ (CDCl_3 , ppm): 2.44(m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3-$), 3.88(t, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3-$), 4.71(s, 2H, $\text{PhCH}_2\text{O}-$), 7.53(d, 2H, ベンゼン環のピーク), 7.64(t, 1H, ベンゼン環のピーク), 8.00(m, 6H, ベンゼン環のピーク)。

実施例6 含フッ素ポリイミドの合成3

実施例2で得られた含フッ素ジアミノベンゼン誘導体0.4438g (1.155mmol)、あらかじめ昇華精製した1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物1.0262g (2.310mmol) および4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.2313g (1.155mmol) をそれぞれ秤量し、実施例4と同様な重合反応、イミド化反応および再沈澱を行なったところ、繰り返し単位が

トルから確認した。さらに、上記の繰り返し単位のモル比を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるプロトンピークの積分比から求めたところ52/48 (mol%)であった。

IRスペクトル (cm^{-1}) : 2900(w), 1790(m),

1730(s, イミド基による特性吸収), 1605

(s), 1470(m), 1435(w), 1395(m), 1375(s, イミド基による特性吸収), 1300(m), 1240(s),

1210(s, C-F結合による特性吸収), 1140(s),

1100(m, エーテル結合による特性吸収),

990(w), 880(w), 830(w), 720(s), 630(w)。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル, δ (CDCl_3 , ppm): 2.45(m, 2H,

$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3-$), 3.88(t, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3-$),

4.70(s, 2H, $\text{PhCH}_2\text{O}-$), 7.20~7.70(m, 11H,

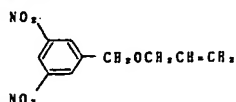
ベンゼン環のピーク), 8.05(m, 6H, ベンゼン

環のピーク)

特開平3-281631 (17)

参考例 1 3,5-ジニトロベンジルアリルエーテルの合成

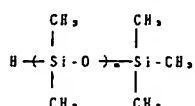
3,5-ジニトロベンジルアルコール20.0g (101 mmol)、アリルブロミド22ml (254 mmol) および硫酸水素テトラブチルアンモニウム2.0g (5.89 mmol) をテトラヒドロフラン100mlに溶解し、水酸化ナトリウム8.0g (200 mmol) を水16mlに溶解した溶液を加え、室温にて一晩攪拌した。反応液をジエチルエーテルにて抽出し有機相を分取した後、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を減圧除去して粗生成物を得、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー（クロロホルム：ヘキサン = 1 : 1 にて展開）にて精製した。その結果、構造式が



で表わされる3,5-ジニトロベンジルアリルエーテル

参考例 2~4 片末端ヒドロポリジメチルシロキサン

表1記載の量のトリメチルシラノールをそれぞれ乾燥テトラヒドロフラン200mlに溶解し、アルゴン気流下にて等モル量のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液を加えた。10分間攪拌した後、さらに表1記載の量のヘキサメチルシクロトリシロキサンを乾燥テトラヒドロフラン200mlに溶解した溶液を加え、室温にて21時間攪拌した。この反応溶液に停止剤として過剰量のジメチルクロシランを加え重合反応を停止した。次に減圧下で溶媒を留去した後析出した塩を濾し、0.1 mmHg以下の真空下で120℃にて3時間加熱して未反応のシクロシロキサンおよび過剰の停止剤を除去したところ、構造式が



ル19.1g (収率 80 %) を黄色油状物として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示すIRスペクトル、¹H-NMRスペクトルおよび元素分析から確認した。

IRスペクトル (cm⁻¹) : 3110(s), 2880(s),

1630(m), 1600(m), 1540(s, ニトロ基による特性吸収), 1470(m), 1345(s, ニトロ基による特性吸収), 1265(w), 1225(w), 1120(s, エーテル結合による特性吸収), 1075(s), 990(m), 910(m), 810(m), 758(m), 725(s),

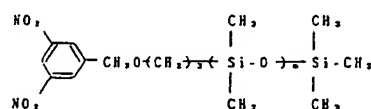
¹H-NMRスペクトル, δ (CDCl₃, ppm) : 4.17(d, 2H, -OCH₂CH=CH₂), 4.71(s, 2H, PhCH₂O-), 5.35(m, 2H, -OCH₂CH=CH₂), 6.00(m, 1H, -OCH₂CH=CH₂), 8.54(d, 2H, ベンゼン環のピーク), 8.94(t, 1H, ベンゼン環のピーク),

元素分析値(%) : C:50.40, H:4.05, N:11.47

(計算値:C:50.42, H:4.24, N:11.75).

で表わされる片末端ヒドロポリジメチルシロキサンを無色透明な粘性液体として得た。

こうして得られた片末端ヒドロポリジメチルシロキサンと参考例1で得られた3,5-ジニトロベンジルアリルエーテル(約1.2倍モル量)をトルエン50mlに溶解し、アルゴン気流下、80℃に加温した後、塩化白金酸(H₂PtCl₆・6H₂O)のイソプロパノール溶液(0.1 mol/l)100μlを添加し、約4時間攪拌した。溶媒を減圧留去して粗生成物を得、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー（ジエチルエーテル：ヘキサン = 1 : 8 にて展開）にて精製したところ、構造式が

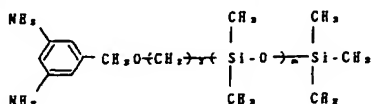


で表わされる片末端にジニトロフェニル基を有するポリジメチルシロキサンを淡黄色油状物として

特開平3-281631 (18)

得た。

次に、5%パラジウムカーボン粉末（日本エンゲルハルト社製）5.0gをエタノール50mlに懸濁し、15分間水素を通じて触媒を活性化した。その後、上記の反応で得られた片末端にジアミノフェニル基を有するヒドロポリジメチルシロキサンをエタノール50mlに溶液に溶解した溶液を加え、約2時間水素を通じながら還元反応を行なった。触媒を濾去した後、溶液を減圧濃縮して粗生成物を得、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝1：1にて展開）にて精製した。その結果、構造式が



で表わされる片末端にジアミノフェニル基を有するヒドロポリジメチルシロキサンを無色透明な粘性液体として得た。なお、生成物が上記の構造で

表 1

参考例 番号	トリメチルシリル の量 (g)	ヒドロポリジメチル シロキサン の量 (g)	収量 (g)	平均 重合度 \bar{m}
2	2.00	9.86	9.22	7.7
3	1.00	7.40	6.54	10.3
4	1.00	9.86	8.89	13.5

実施例7 含フッ素基およびシロキサン鎖を有するポリイミドの合成1

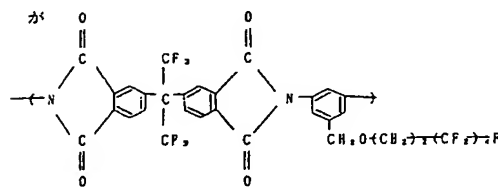
実施例2で得られた含フッ素ジアミノベンゼン誘導体0.5837g (1.519mmol)、参考例2で得られた片末端にジアミノフェニル基を有するポリジ

あることは以下に示すIRスペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび元素分析から確認した。得られたポリシロキサンの収量、および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのピーク面積比から求めた平均重合度 \bar{m} の値を表1に示す。

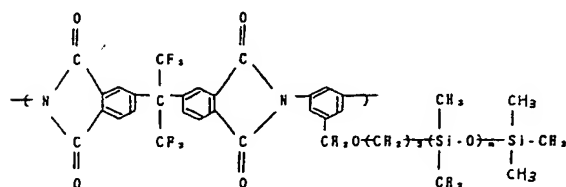
IRスペクトル (cm^{-1}) : 3370(s, アミノ基による特性吸収), 2950(m), 2860(m), 1600(s), 1530(s), 1470(m), 1350(s, ジアミノフェニル基による特性吸収), 1250(s, Si-C結合による特性吸収), 1190(s), 1000~1100(s, Si-O-Si結合による特性吸収), 840(m).

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル, δ (CDCl_3 , ppm): 0.10(s, Si- CH_3), 0.89(t, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 1.63(m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 3.43(t, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 3.58(bs, Ph- NH_2), 4.35(s, Ph $\text{CH}_2\text{O}-$), 5.98(t, ベンゼン環のピーク), 6.13(d, ベンゼン環のピーク).

メチルシロキサン0.4880g (0.5926mmol) および、あらかじめ昇華精製した1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物0.9381g (2.112mmol)をそれぞれ秤量し、実施例4と同様な重縮合反応、イミド化反応および再沈澱を行なったところ、繰り返し単位



および



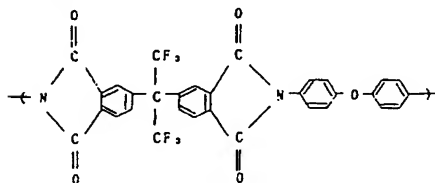
($\bar{m} = 7.7$)

特開平3-281631 (19)

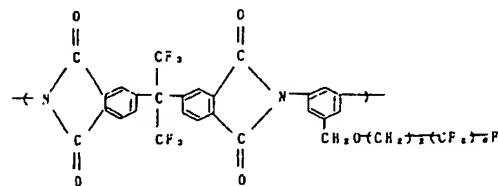
からなる含フッ素基およびシロキサン鎖を有するポリイミド1.19 gが得られた。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、得られたポリマーの分子量を測定したところ、ポリスチレン換算値で数平均分子量および重量平均分子量はそれぞれ 1.67×10^4 および 3.06×10^4 であった。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示すIRスペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから確認した。さらに、上記の繰り返し単位のモル比を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるプロトンピークの積分比から求めたところ70/30(mol%)であった。

IRスペクトル (cm^{-1}) : 3080(m), 2950(s),
1780(m), 1710(s, イミド基による特性吸収),
1595(s), 1500(s), 1470(m), 1435(m), 1395(m),
1360(s, イミド基による特性吸収), 1300(m),
1260(s, Si-C結合による特性吸収), 1210(s,
C-P結合による特性吸収), 1000~1100(s,
Si-O-Si結合による特性吸収), 880(m), 840

アミノジフェニルエーテル0.4551 g (2.2726 mmol)
をそれぞれ秤量し、実施例4と同様な重縮合反応、
イミド化反応および再沈殿を行なったところ、繰
り返し単位が



および



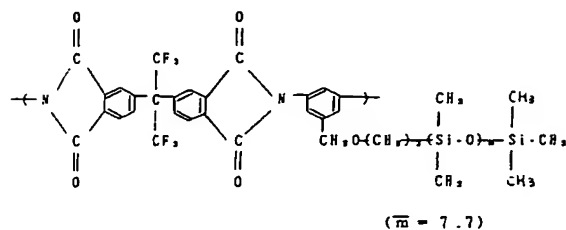
および

(s), 700(m),

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル, δ (CDCl_3 , ppm): 0.10(s, Si-
 CH_3), 0.62(t, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 1.70(m,
(m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 2.47(m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$),
3.51(t, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 3.75(t,
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$), 4.70, 4.65(s, $\text{PhCH}_2\text{O}-$), 7.63
(m, ベンゼン環のピーク), 8.08(m, ベンゼ
ン環のピーク),

実施例8 含フッ素基およびシロキサン鎖を有
するポリイミドの合成2

実施例2で得られた含フッ素ジアミノベンゼン
誘導体0.8741 g (2.275 mmol)、参考例2で得ら
れた片末端にジアミノフェニル基を有するポリジ
メチルシロキサン2.3111 g (2.2726 mmol)、あら
かじめ昇華精製した1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ
-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパ
ン二無水物3.0298 g (6.820 mmol)および4,4'-ジ



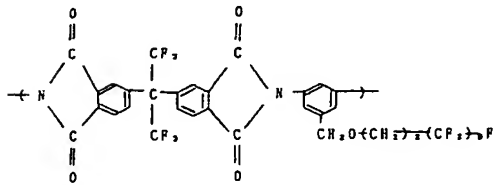
からなる含フッ素基およびシロキサン鎖を有する
ポリイミド5.21 gが得られた。また、ゲルパーミ
エーションクロマトグラフィーにより、得られた
ポリマーの分子量を測定したところ、ポリスチレ
ン換算値で数平均分子量および重量平均分子量は
それぞれ 5.37×10^4 および 8.03×10^4 であった。なお、
生成物が上記の構造であることは以下に示すIR
スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから確認した。さ
らに、上記の繰り返し単位のモル比を $^1\text{H-NMR}$ スベ
クトルにおけるプロトンピークの積分比から求め
たところ40/31/29 (mol%)であった。

IRスペクトル (cm^{-1}) : 3080(m), 2950(s),

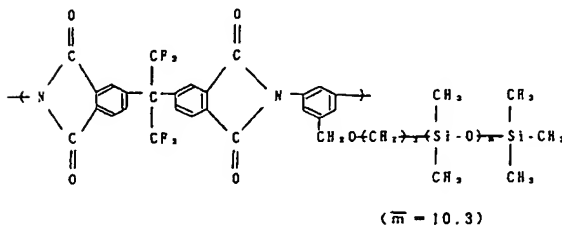
1780(m), 1710(s, イミド基による特性吸収),
1595(s), 1500(s), 1470(m), 1435(m), 1395(m),
1375(s, イミド基による特性吸収), 1300(m),
1260(s, Si-C 結合による特性吸収), 1210(s,
C-F 結合による特性吸収), 1000~1100(s,
Si-O-Si 結合による特性吸収), 880(m), 840
(s), 700(m).

¹H-NMR スペクトル, δ (CDCl₃, ppm): 0.10(s, Si-
CH₃), 0.58(t, -OCH₂CH₂CH₂Si-), 1.70(m,
-OCH₂CH₂CH₂Si-), 2.47(m, -OCH₂CH₂CF₃-),
3.51(t, -OCH₂CH₂CH₂Si-), 3.75(t,
-OCH₂CH₂CF₃-), 4.70, 4.65(s, PhCH₂O-), 7.20
7.20(d, ベンゼン環のピーク), 7.41(d, ベ
ンゼン環のピーク), 7.55(m, ベンゼン環の
ピーク), 7.80~8.10(m, ベンゼン環のピー
ク).

および



および

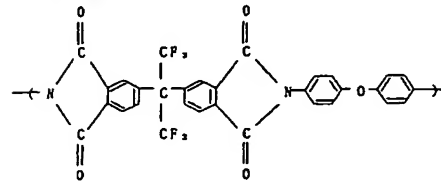


からなる含フッ素基およびシロキサン鎖を有する
ポリイミド 2.09 g が得られた。ゲルパーミエーシ
ョンクロマトグラフィーにより、得られたポリマ
ーの分子量を測定したところ、ポリスチレン換算
値で数平均分子量および重量平均分子量はそれぞ

特開平3-281631 (20)

実施例 9 含フッ素基およびシロキサン鎖を有す
るポリイミドの合成 3

実施例 3 で得られた含フッ素ジアミノベンゼン
誘導体 0.3115 g (0.533 mmol)、参考例 3 で得ら
れた片末端にジアミノフェニル基を有するポリジ
メチルシロキサン 1.0846 g (1.066 mmol)、あら
かじめ昇華精製した 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ
-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパ
ン二無水物 1.1839 g (2.665 mmol) および 4,4'-ジ
アミノジフェニルエーテル 0.2135 g (1.066 mmol) を
それぞれ秤量し、実施例 4 と同様な重縮合反応、
イミド化反応および再沈澱を行なったところ、繰
り返し単位が

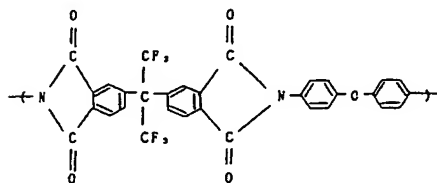


れ 3.12x10⁴ および 4.81x10⁴ であった。生成物の IR
スペクトル、¹H-NMR スペクトルのピーク位置は実
施例 8 の場合と同様であった。また、上記の繰り
返し単位のモル比を ¹H-NMR スペクトルにおけるブ
ロトンピークの積分比から求めたところ 47/22/31
(mol%) であった。

特開平3-281631 (21)

実施例10 含フッ素基およびシロキサン鎖を有するポリイミドの合成4

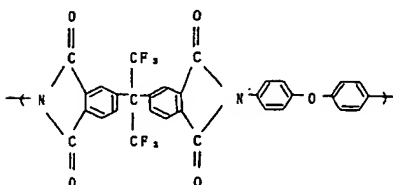
実施例3で得られた含フッ素ジアミノベンゼン誘導体0.2506g (0.4285mmol)、参考例4で得られた片末端にジアミノフェニル基を有するポリジメチルシロキサン2.000g (1.714mmol)、あらかじめ昇華精製した1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物1.335g (3.000mmol) および4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.1716g (0.8570mmol)をそれぞれ秤量し、実施例4と同様な重縮合反応、イミド化反応および再沈澱を行なったところ、繰り返し単位が



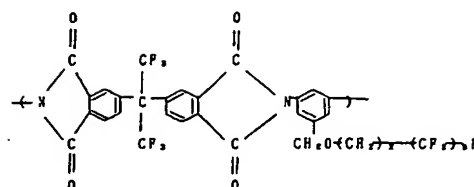
それぞれ 1.16×10^3 および 2.17×10^3 であった。生成物のIRスペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのピーク位置は実施例8の場合と同様であった。また、上記の繰り返し単位のモル比を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるプロトンピークの積分比から求めたところ32/16/52 (mol%)であった。

参考例5 ポリイミドホモポリマーの合成

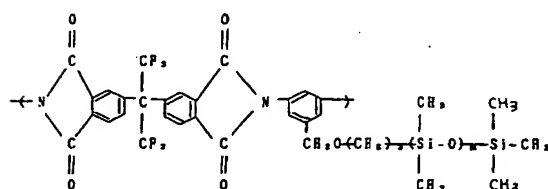
1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを等モル量秤量し、実施例4と同様な重縮合反応、イミド化反応および再沈澱を行ない、繰り返し単位が



および



および



($\bar{M}_n = 13.5$)

からなる含フッ素基およびシロキサン鎖を有するポリイミド3.26gが得られた。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、得られたポリマーの分子量を測定したところ、ポリスチレン換算値で数平均分子量および重量平均分子量は

からなるポリイミドホモポリマーを合成した。

試験例 表面接触角の測定

参考例5で得られたポリイミドホモポリマーおよび実施例4~10で得られたポリマーをそれぞれ300mgはかり取り、テトラヒドロフラン/トルエン(3/1)の混合溶媒に溶解し、5cm×5cmのテフロン板上に流延して溶媒をゆっくりと蒸発除去することにより膜厚が80μm前後の均質膜が得られた。これらの膜上に水滴を滴下し、接触角測定装置を用いて膜表面の水の接触角を測定した。その結果を表2に示す。なお、上記ポリイミドホモポリマー膜における表面接触角の値は表2中比較例として示した。

特開平3-281631 (22)

表 2

サンプル膜	水の接触角 (度)
比較例	81
実施例 4	92
実施例 5	96
実施例 6	97
実施例 7	101
実施例 8	100
実施例 9	115
実施例 10	124

表2から判るように、本発明の含フッ素ポリイミドおよび含フッ素基およびポリシロキサン膜を有するポリイミドはいずれも水の接触角が90度を越え高い撥水性を有している。

表 3

サンプル膜	気体透過係数* ×10 ⁸				
	窒素	酸素	二酸化炭素	水素	メタン
比較例	0.0222	0.115	0.714	2.52	0.0134
実施例 8	3.01	8.02	21.9	24.2	15.4
実施例 9	4.41	10.7	61.6	28.5	22.5
実施例 10	8.06	20.9	121	55.8	49.5

*単位: $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

使用例1 気体透過係数

参考例5で得られたポリイミドホモポリマーおよび実施例8~10の膜サンプルについて、通常の真空圧力法による各種の気体透過係数を測定した。窒素、酸素、二酸化炭素、水素およびメタンのそれぞれの気体透過係数を測定し、それらの結果を表3に示した。なお、ポリイミドホモポリマー膜における気体透過係数の値は表3中比較例として示した。

表3から判るように、本発明の含フッ素基およびポリシロキサン膜を有するポリイミドから得られる膜はいずれもポリイミドホモポリマーに比べ極めて高い気体透過性を有している。

使用例2 バーベーパーレーション

試験例において得られた実施例10の膜をステンレス製浸透気化用セル(バーベーパーレーションセル)にはさみ込み透過側を約0.1mmHgの減圧にし、50℃における低濃度の有機液体水溶液の透過実験を行なった。膜を透過した蒸気は液体窒素トラップにて回収しその重量から膜厚で補正した透過係数Pを、また透過液の組成をガスクロマトグラフィーにて測定し分離係数 $\alpha_{\text{水}}^{\text{有機液体}}$ を下記式よりそれぞれ求めた。結果を表4に示す。

$$\alpha_{\text{水}}^{\text{有機液体}} = \frac{\text{(透過液中の有機液体の重量分率)} / \text{(透過液中の水の重量分率)}}{\text{(供給液中の有機液体の重量分率)} / \text{(供給液中の水の重量分率)}}$$

特開平3-281631 (23)

選択的に分離する膜材料として有用である。

表 4

有機液体	有機液体濃度 (wt.%)		有機液体 α 水	P ($g \cdot m / m^2 \cdot h$)
	供給液	透過液		
エタノール	6.26	29.5	6.27	1.05×10^{-2}
2-プロパノール	5.47	30.8	7.69	1.52×10^{-2}
アセトニトリル	5.92	62.7	26.7	2.25×10^{-2}
アセトン	6.27	62.7	25.1	2.35×10^{-2}
テトラヒドロフラン	6.73	73.2	37.9	6.43×10^{-2}

特許出願人

財団法人 相模中央化学研究所

表から判るように、本発明の含フッ素基およびポリシロキサン鎖を有するポリイミドから得られる膜は、種々の有機液体水溶液から有機液体を高

手続補正書 (自発)

平成3年3月26日

特許庁長官 植田 敏殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第80855号

2. 発明の名称

含フッ素ジアミノベンゼン誘導体および
ポリイミド

3. 補正をする者

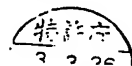
事件との関係 特許出願人

郵便番号 100

住所 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

名称 財団法人 相模中央化学研究所

代表者 近 藤 聖

(連絡先0427-42-4791)
内線 270

4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の間

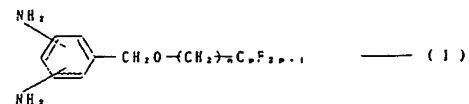
5. 補正の内容

(1) 明細書の「特許請求の範囲」の間を下記の
とおり補正する。

記

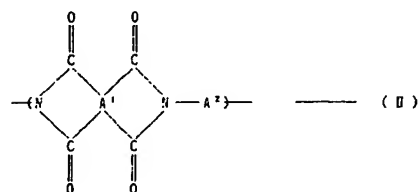
「2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (1)

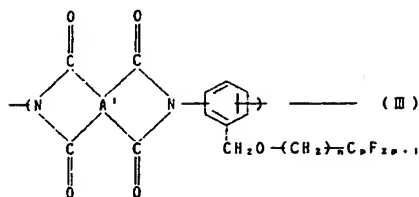


(式中、nは1～6の整数、pは1～12の整数である。) で表わされる含フッ素ジアミノベンゼン誘導体。

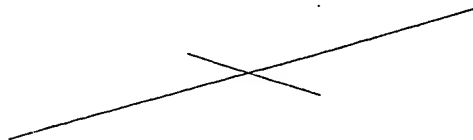
(2) 繰返し単位が一般式 (II)



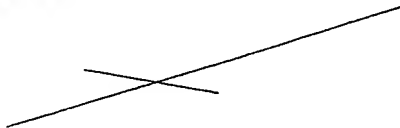
および一般式 (Ⅲ)



(式中、 A^1 は4価の炭素環式芳香族基、 A^2 は芳香族基を有する2価の有機基であり、 n は1~6の整数、 p は1~12の整数である。ただし、 n 、 p 、 A^1 および A^2 は繰り返し単位ごとに任意に異なってもよい。) からなり、前記一般式 (Ⅲ) で表わされる繰り返し単位のもル分率が1~100%の範囲にあり、重量平均分子量が1万以上である側鎖に含フッ素基を有するポリイミド。

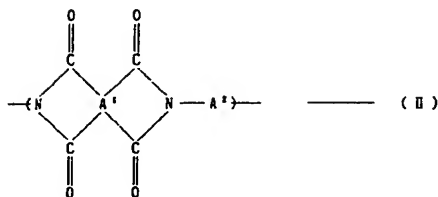


(式中、 A^1 は4価の炭素環式芳香族基、 A^2 は芳香族基を有する2価の有機基、 B は2価の有機基、 $R^1 \sim R^3$ は同一あるいは異なってもよくアルキル基、置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基であり、 m は1以上の整数、 n は1~6の整数、 p は1~12の整数である。ただし、 m 、 n 、 p 、 A^1 、 A^2 、 B 、 R^1 および R^2 は繰り返し単位ごとに任意に異なってもよい。) からなり、前記一般式 (Ⅱ) で表わされる繰り返し単位のもル分率が0~98%、前記一般式 (Ⅲ) で表わされる繰り返し単位のもル分率が1~99%、前記一般式 (Ⅳ) で表わされる繰り返し単位のもル分率が1~99%の範囲にあり、重量平均分子量が1万以上である側鎖に含フッ素基およびシロキサン鎖を有するポリイミド。」

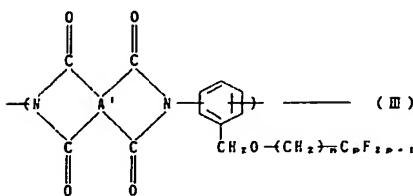


特開平3-281631 (24)

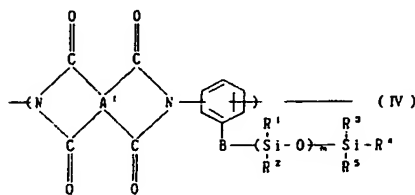
(3) 繰り返し単位が一般式 (Ⅱ)



および一般式 (Ⅲ)

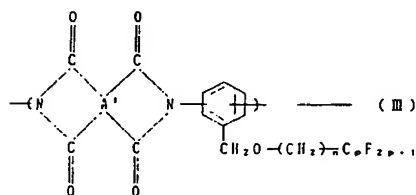


および一般式 (Ⅳ)



(2) 同第1頁第1行の構造式を下記の通り補正する。

記



(3) 同第1頁第5行の「 A^1 および A^2 は」を「 n 、 p 、 A^1 および A^2 は」に訂正する。

(4) 同第1頁第7行の「 A^1 、 A^2 、 B 、 R^1 および R^2 は」を「 m 、 n 、 p 、 A^1 、 A^2 、 B 、 R^1 および R^2 は」に訂正する。

(5) 同第6頁下から2行の「無色透明な」を「淡褐色の」に訂正する。

以上